Ueber das Hydrazid der



Ueber das

Hydrazid der Pyrazol - 3,4,5 - Tricarbonsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität zu Heidelberg

vorgelegt von

Ludwig Hans Heynemann

aus **Hannover.**

Hannover.
Druck von A. Molling & Comp., C.-G.
1901.

Meiner lieben Mutter

und dem

Andenken meines teuren Vaters.



Nachstehende Arbeit wurde im Heidelberger Universitäts-Laboratorium unter Leitung des Herrn Geheimrat Professor Dr. Th. Curtius ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für die liebenswürdige Unterstützung meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Die bisher dargestellten Derivate des Pyrazols sind zumeist wegen der grossen Beständigkeit des zu Grunde liegenden Ringes selbst beständige, gut charakterisierte Körper. Die Synthesen von Ed. Buchner und M. Fritsch haben zu den Carbonsäuren des Pyrazols und dem Pyrazol selbst geführt.[1])

Von den Derivaten des freien Pyrazols gewann Buchner verschiedene Salze und Halogenpyrazole; ferner gelang es ihm, ein Nitropyrazol darzustellen, aus dem er durch Reduktion ein Amidopyrazol zu gewinnen suchte. Ein solches Produkt konnte jedoch bisher nicht isoliert werden.

Während die Amine der isocylischen Verbindungen leicht darstellbare, gut bekannte Körper sind, gehören diejenigen der heterocyclischen Ringe zu den Seltenheiten.

Einige bekannte Verbindungen dieser Art zeigen im Grossen und Ganzen die Eigenschaften der Amine mit isocyclischen Kernen, aber geringere Beständigkeit. In dem von Curtius entdeckten, an der Hippursäure zuerst eingehend durchgeführten Verfahren, von dem Ester einer Säure zu dem entsprechenden primären Amin zu gelangen, lag nun eine begründete Hoffnung, die Kenntnisse über die

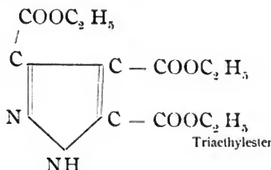
---

1) A. 273, 252, 256.

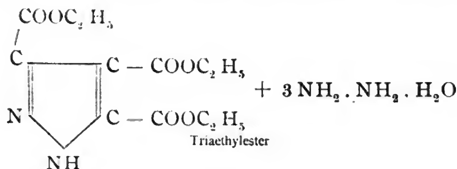
Amine solcher heterocyclischer Kohlenwasserstoffe zu erweitern und von dem Ester einer Pyrazolcarbonsäure zu einem Amin des Pyrazols zu gelangen.

Herr Geheimrat Professor Dr. Th. Curtius veranlasste mich im Januar 1899, zu versuchen, ein Amin des Pyrazols in dieser Weise darzustellen, um die Eigenschaften einer solchen Aminbase näher kennen zu lernen.

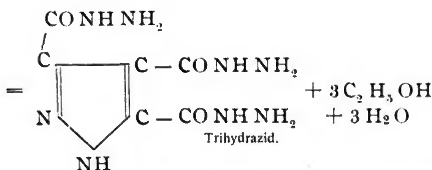
Ich ging von dem nach der Buchner'schen Synthese aus Acetylendicarbonsäureester und Diazoessigester erhaltenen Pyrazol, dem 3,4,5-Tricarbonsäureester[1]), aus und zwar von dem noch nicht dargestellten Triaethylester:



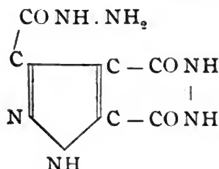
Für die Darstellung der folgenden Körper wurde in gleicher Weise auch der bekannte Trimethylester verwendet. Wurden diese Ester in der Kälte mit überschüssigem Hydrazinhydrat versetzt, so entstand der Hauptmenge nach das normalprimäre Pyrazol 3,4,5-Tricarbonsäure-Trihydrazid nach der Gleichung:



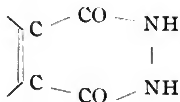
1) B. 22,843. A. 273, 225.



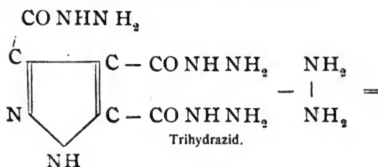
Dieses Hydrazid war stets von wechselnden Mengen eines Dihydrazides von der Formel

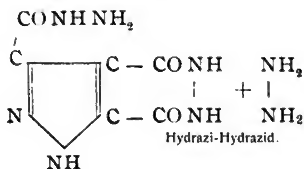


begleitet. Wurde die Reaktion in alkoholischer Lösung in der Wärme ausgeführt, so bildete sich hauptsächlich letzteres Hydrazid, in dem zwei von den drei in Ortho-Stellung befindlichen Carboxylgruppen grosse Neigung zeigen, Anhydridbildung einzugehen und einen Ring bilden von der Konstitution



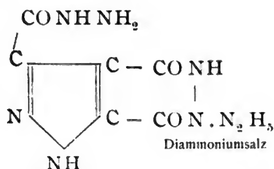
In diesem Falle spaltet das jedenfalls zunächst entstehende Trihydrazid Hydrazin ab:





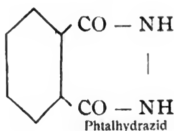
Hydrazi-Hydrazid.

und geht somit in den Körper von der oben angegebenen Konstitution über, welcher als einbasische Säure mit dem abgespaltenen Hydrazin das Diammoniumsalz bildet:



Diammoniumsalz

Eine solche Hydrazidbildung unter zwei in Ortho-Stellung befindlichen Kohlenstoffatomen wurde schon von Curtius und Foersterling bei der Phtalsäure beobachtet. Das Hydrazid dieser Säure hat die Zusammensetzung: [1])



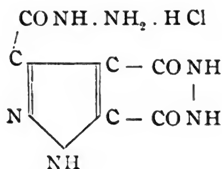
Phtalhydrazid

und zeigt den Charakter einer starken einbasischen Säure. Das gleiche Verhalten zeigt das vorliegende Pyrazolderivat, das diese Dihydrazidgruppe neben einer primären Hydrazidgruppe im Molekül enthält.

---

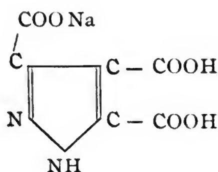
1) I. f. pr. Ch. [2] 51, 371.

Die speciellen Eigenschaften und die Konstitution wurden an dem salzsauren Salz dieses Körpers ermittelt. Wurde die wässrige Lösung der Hydrazide mit Salzsäure behandelt, so fiel aus der concentrierten sauren Lösung das salzsaure Pyrazol-3,4,5-Tricarbonsäure-Hydrazihydrazid aus von der Konstitution:

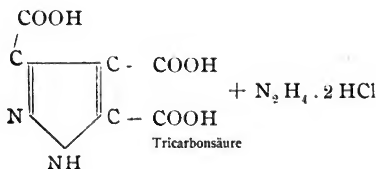


Concentrierte Salzsäure wirkt auf das primäre Trihydrazid ebenfalls anhydridbildend ein, indem sich aus zwei primären Hydrazidgruppen ein Molekül Hydrazin abspaltet. Schon durch anhaltendes Kochen mit Wasser tritt dieser Vorgang ein. In allen diesen Fällen kann die Abspaltung von Hydrazinsalz durch Benzaldehyd als Benzaldazin nachgewiesen werden. Das zunächst abgespaltene Molekül Hydrazin bildet, wie schon erwähnt, mit dem Hydrazi-Hydrazid ein Diammoniumsalz, welches seine Natur selbstverständlich durch die leichte Zersetzung mittelst Aldehyden zu erkennen giebt. Wie alle primären Säurehydrazide spaltet dieses Hydrazi-Hydrazid beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ein Molekül Hydrazin ab, das als Benzaldazin erhalten wurde. Die feste ringförmig gebundene Hydrazidgruppe lässt sich nicht leicht absprengen, sondern zeigt, wie auch Curtius und Foersterling für das Phtalhydrazid nachgewiesen haben, ausserordentliche Beständigkeit. Erst durch Behandeln mit concentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohre wird ein Molekül Hydrazin abgespalten und Pyrazoltricarbonsäure zurückgewonnen.

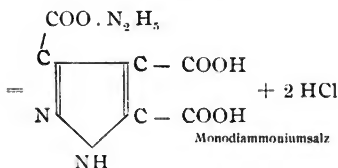
Demnach erhält man bei dieser letzteren Operation ein Molekül Hydrazin aus der primären und ein Molekül Hydrazin aus der sekundären Hydrazidgruppe, welche beide als Benzaldazin quantitativ bestimmt werden konnten. Die Muttersubstanz wurde als Pyrazoltricarbonsäure erkannt, und zwar in Gestalt eines zweifach sauren Hydrazinsalzes, das sich wegen seiner Schwerlöslichkeit aus den Mutterlaugen ausscheidet. Die freie Säure konnte hieraus wiederum leicht isoliert werden. Aehnliche, derartige schwerlösliche, saure Salze der Pyrazoltricarbonsäure fand Buchner bei seinen Arbeiten; so stellte er ein zweifach saures Natriumsalz dar, von der Zusammensetzung: [1])



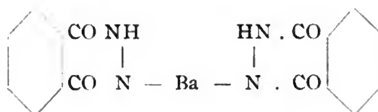
Aus einer Lösung von Pyrazoltricarbonsäure konnte das Monodiammoniumsalz durch eine Hydrazinbichloridlösung gefällt werden, eine Thatsache, welche man in salzsaurer Lösung kaum hätte erwarten dürfen.



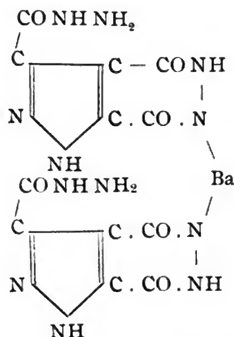
1) B. 22, 843.



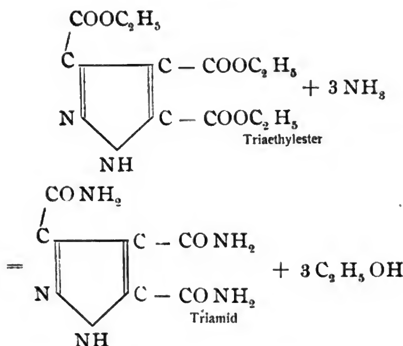
Der saure Charakter der Dihydrazidgruppe ergibt sich aus der Fähigkeit dieses Körpers, analog dem Phtalhydrazid, Salze zu bilden, und zwar dem Phtalhydrazidbaryum



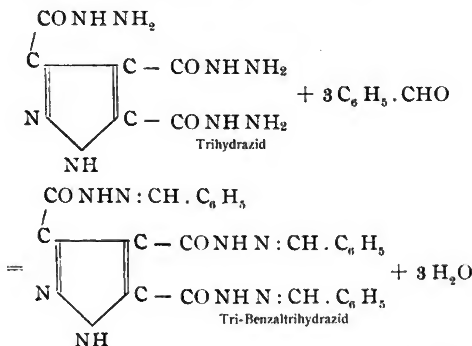
entsprechend ein Barymsalz von der Konstitution:



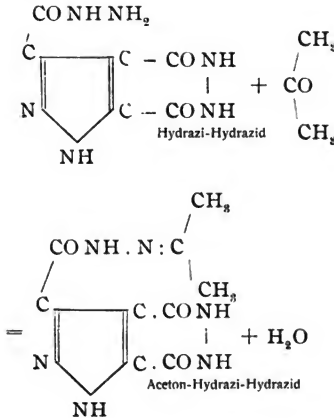
Der Bildung des Trihydrazides analog bildet der Pyrazoltricarbonsäureester durch Einwirkung von Ammoniak ein Triamid:



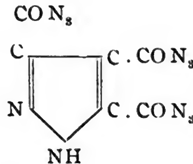
Das normal primäre Trihydrazid liefert mit Aldehyden in Wasser unlösliche Kondensationsprodukte; so mit Benzaldehyd eine Benzalverbindung nach folgender Gleichung:



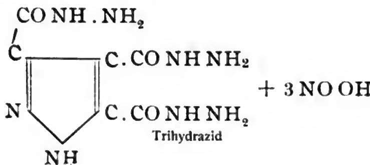
Auch das Hydrazi-Hydrazid liefert mit Benzaldehyd ein wasserunlösliches Kondensationsprodukt, ebenso mit Ketonen, z. B. mit Aceton nach der Gleichung:

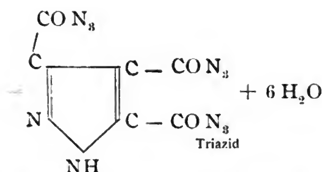


Behandelt man das primäre Trihydrazid der Pyrazoltricarbonsäure mit salpetriger Säure, so entsteht das Pyrazoltricarbonsäure-Triazid

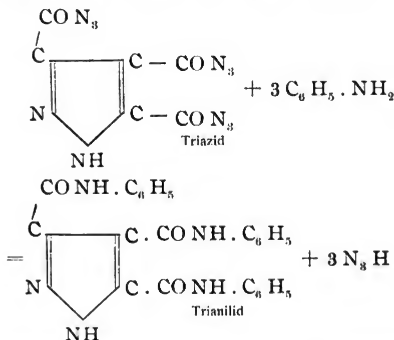


nach der Gleichung:

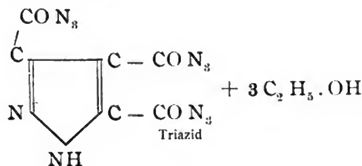


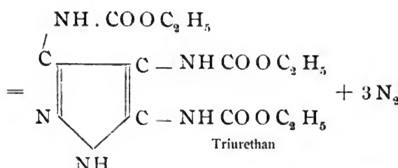


Da die Explosivität dieses Körpers die Elementaranalyse unmöglich machte, wurde er durch sein Anilid charakterisiert, das in der ätherischen Lösung des Azides auf Zusatz von Anilin entsteht:



Beim Kochen des Triazides der Pyrazoltricarbonsäure mit absolutem Alkohol entsteht unter Stickstoffabspaltung eine feste Substanz, welche wahrscheinlich das betr. Urethan repräsentiert, nach folgender Gleichung:





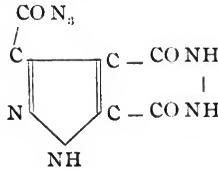
Es gelang bisher nicht, aus diesem Produkt ein Amin des Pyrazols, etwa Triamido-Pyrazol oder ein Derivat desselben darzustellen. Versuche, durch Kohlensäureabspaltung zu einem salzsauren Amin zu gelangen, blieben erfolglos. Angenommen, dass ein Pyrazolamin in der salzsauren Lösung des hydrolysierten Urethans aus dem Trihydrazid sich befände, trotzdem nach dem Eindampfen derselben ein solches nicht mehr vorhanden war, dürfte nach Zusatz von Nitrit, Resorcin und Alkali die Bildung eines Azofarbstoffes erwartet werden. Ausser geringer Rotfärbung der Lösung konnte keine Farbstoffbildung festgestellt werden. Aus dem mit Salzsäure zersetzten Urethan liess sich kein Pikrat gewinnen, wie solches Bourcart bei dem entsprechenden Pyrazolinderivat erhielt.[1]) Ebensowenig entstand in der alkalisch gemachten Lösung eine Benzoylverbindung auf Zusatz von Benzoylchlorid. Bei der Behandlung mit concentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohre wurde Salmiakabspaltung nachgewiesen, sodass man annehmen kann, es bilde sich bei diesem Process ein phenolartiges Trioxyderivat des Pyrazols, das allerdings als solches nicht identifiziert werden konnte.

Concentriertes Alkali zersetzt das Urethan völlig unter Abspaltung von Ammoniak.

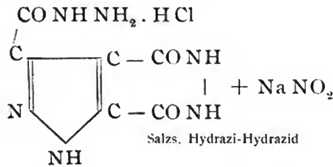
---

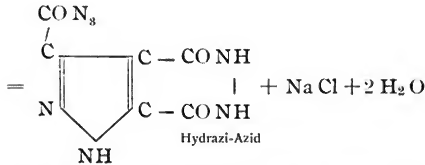
1) E. Bourcart, Ueber die Ueberführung des Pyrazolin 3,4,5-Tricarbonsäure-Triaethylesters in Pyrazolin 3,4,5-Triamin. Inaug.-Diss. Heidelberg 1900. Druck v. J. Hörning.

Durch Einwirkung von Natriumnitritlösung auf das salzsaure Pyrazoltricarbonsäure-Hydrazi-Hydrazid entsteht ein Pyrazoltricarbonsäure-Hydrazi-Azid

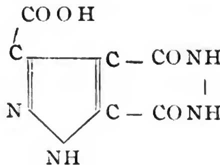


von grosser Beständigkeit im Vergleich zu anderen Aziden nach der Gleichung:

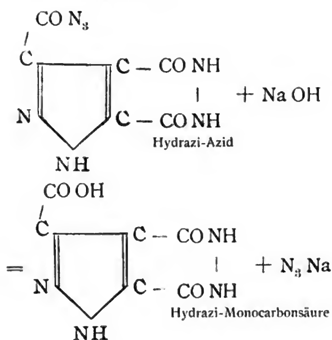




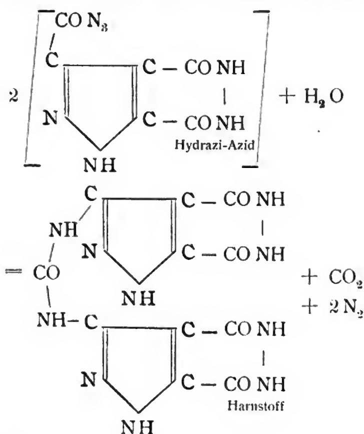
Durch Alkalien wird das Azid leicht verseift unter Bildung einer Monocarbonsäure



im Sinne der Gleichung:

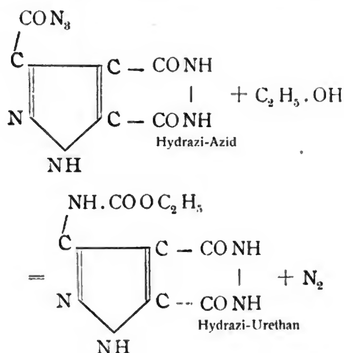


Durch Einwirkung von Wasser auf dieses Azid tritt teilweise Verseifung, teilweise Harnstoffbildung ein unter Abspaltung von Kohlendioxyd, welch letztere wahrscheinlich sich nach der Gleichung

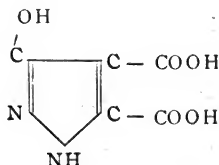


vollzieht.

Wird das Pyrazoltricarbonsäure-Hydrazi-Azid mit absolutem Alkohol behandelt, so lagert es sich unter Abspaltung von Stickstoff in ein Urethan sehr wahrscheinlich nach folgender Gleichung um:

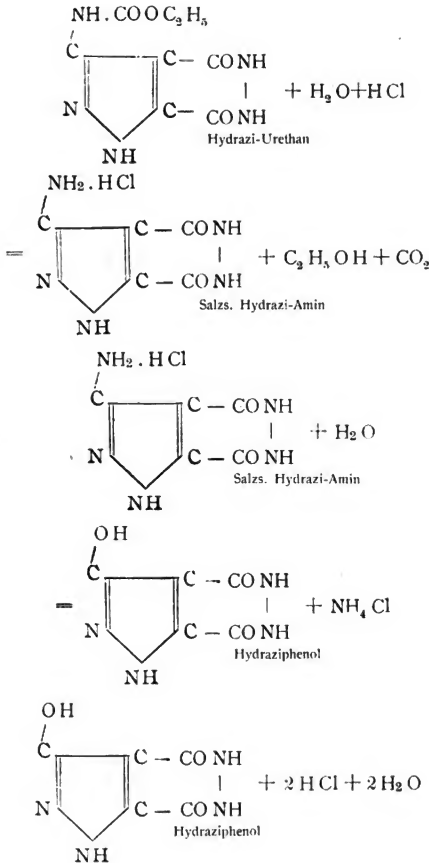


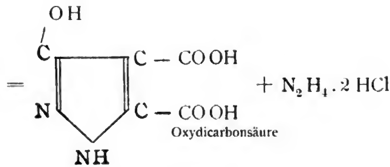
Beim Behandeln dieses Urethans mit concentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohre wird ein Molekül Hydrazin aus der noch vorhandenen Dihydrazidgruppe und ein Molekül Ammoniak abgesprengt, das als Salmiak gewonnen und als Platinsalmiak identifiziert wurde. Alsdann verbleibt ein Rückstand, der vielleicht eine Oxydicarbonsäure des Pyrazols



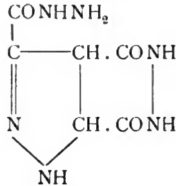
darstellt, welche aber nicht isoliert wurde. Der Vorgang der gesammten Reaktion, bei dem ein Molekül

Kohlendioxyd gleichzeitig abgespalten wird, lässt sich folgendermassen schematisieren:





Ich habe endlich festgestellt, dass das Einwirkungsprodukt von heissem Hydrazinhydrat auf Pyrazolintricarbonester beim Behandeln mit Salzsäure kein schwerlösliches Hydrazi-Hydrazid von der Formel



ergiebt. Vielmehr bildet sich ein zerfliessliches Salz, welches erst auf Zusatz von Alkohol ausfällt. Dieses Salz giebt aber beim Diazotieren trotzdem ein Azid von ähnlichen Eigenschaften, wie ich ein solches aus dem schwerlöslichen Hydrazi-Hydrazid der Pyrazoltricarbonsäure gewonnen und beschrieben habe.



Experimenteller Teil.

Um zum Ausgangsmaterial, dem Pyrazol 3,4,5-Tricarbonsäureester, zu gelangen, wurde die berechnete Menge Diazoessigester, der nach der bekannten Reaktion[1]) aus Formaldehyd und Cyanammonium über Methylenamidoacetonitril und salzsauren Glycocollester dargestellt wurde, mit der berechneten Menge des nach der Synthese von A. Bayer[2]) dargestellten Acetylendicarbonsäureesters zu Pyrazoltricarbonsäureester condensiert.[3])

Von der Acetylendicarbonsäure wurden der Methylester und der Aethylester dargestellt. Da die Angaben zur Darstellung der reinen Ester in der Litteratur nicht ausreichend angegeben sind, möge hier die Darstellung beider Ester folgen.

Darstellung des Acetylendicarbonsäureesters.

I. Methylester der Acetylendicarbonsäure.[4])

Eine wiedererkaltete Lösung von 50 gr Dibrombernsteinsäure in möglichst wenig heissem Alkohol wird mit der berechneten Menge, vier Molekülen, alkoholischer Kalilösung in nicht zu grossen Portionen versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbade durch Kochen erhitzt. Die Beendigung der Reaktion wird daran erkannt, dass eine abgegossene Probe der Flüssigkeit beim Erkalten zwar Krystalle absetzt, sich aber nicht milchig trübt. Ist letzteres der Fall, so muss noch soviel alkoholische Kalilauge zugegeben werden, bis die erwähnte Erscheinung nach

1) B. 29, 759.
2) B. 18,677, 2269.
3) B. 22,843, A. 273, 214,225.
4) Gütige Privatmitteilung von Herrn Professor Ed. Buchner.

kurzem Kochen nicht mehr eintritt. Auch soll die Flüssigkeit am Ende der Operation schwach alkalisch reagieren. Der aus Bromkalium und acetylendicarbonsaurem Kali bestehende Niederschlag wird darauf mit Alkohol gewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, in möglich wenig Wasser gelöst, und die filtrierte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Eintritt der Tropaeolinreaktion versetzt. Man kann auch statt dessen zu der Lösung die berechnete Menge Schwefelsäure, und zwar auf 50 gr Dibrombernsteinsäure 4,75 gr Schwefelsäure hinzufügen; alsdann scheidet sich die gesamte Menge der Acetylendicarbonsäure in Form des sauren Kaliumsalzes ab. Man lässt das Reaktionsgemisch mehrere Stunden stehen und verarbeitet das so gut wie vollständig auskrystallisierte Kalisalz nach dem Abfiltrieren auf den Ester. 100 gr concentrierte Schwefelsäure werden unter Abkühlen in 150 gr Methylalkohol eingetragen, nach dem Erkalten fügt man unter öfterem Umschütteln 50 gr saures acetylendicarbonsaures Kali hinzu und kocht unter häufigem Schütteln drei Stunden am Rückflusskühler. Die erkaltete Flüssigkeit wird sodann vom festen Salz abgegossen, das Salz mit 300 ccm Wasser durchgeschüttelt, die Lösungen vereint und unter dem Abzuge mit Aether viermal extrahiert. Die Aetherlösungen wäscht man zweimal mit Wasser und trocknet über Chlorcalcium. Nachdem der Aether abdestilliert ist, lässt man den Rückstand langsam erkalten, damit sich der als Verunreinigung vorhandene Fumarsäuredimethylester in möglichst grossen Krystallen abscheidet. Schliesslich wird in Eiswasser gestellt und durch Glaswolle filtriert. Hierauf fraktioniert man im Vacuum. Die Fraktion 95°—115° bei 15 mm Druck ist zu den Versuchen mit Diazoessigester genügend rein. Ausbeute: 33 %

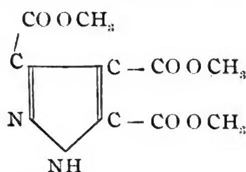
des Kalisalzes, während nach der Theorie 93% zu erwarten wäre. Es unterliegt keinem Zweifel, dass die schlechte Ausbeute hauptsächlich durch Verunreinigung des angewandten sauren acetylendicarbonsaurem Kalium mit Kaliumsulfat herbeigeführt ist.

II. Aethylester der Acetylendicarbonsäure.

Das nach I. dargestellte saure acetylendicarbonsaure Kalium wird nach der Methode von Bayer mit einem grossen Ueberschuss 40%iger Schwefelsäure zersetzt, und die Flüssigkeit nach dem Abfiltrieren der abgeschiedenen Fumarsäure mit Aether 15-20 mal extrahiert. Die aetherische Lösung wird durch Abdestillieren concentriert und dann zum freiwilligen Verdunsten hingestellt. Durch Trocknen der Krystalle im Vacuumexsiccator erhält man die wasserfreie Säure vom F. P. 175°. Die Säure wird dann in bekannter Weise mit absolutem Aethylalkohol und concentrierter Schwefelsäure esterificiert, und zwar 10 gr Acetylendicarbonsäure mit 30 gr Alkohol und 4-5 gr conc. Schwefelsäure. Der Siedepunkt des Esters lag bei 120°-122° unter 27 mm Druck.

Darstellung des Pyrazoltricarbonsäureesters.

a. Pyrazoltricarbonsäuremethylester.



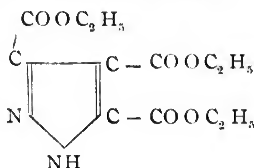
Der Methylester wurde nach dem Buchnerschen Verfahren wie folgt dargestellt:

Gleiche Moleküle Acetylendicarbonsäureester und Diazoessigester wurden unter Kühlung gemischt und mit ein bis zwei Volumina Aether versetzt.

Aus der Lösung scheidet sich nach dem freiwilligen Verdunsten des Aethers der feste Pyrazoltricarbonsäuremethylester in farblosen Krystallen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser oder Methylalkohol den F. P. 118° zeigen.

Werden dagegen 0,5 gr Acetylendicarbonsäureester mit 0,3 gr Diazoessigester, ohne das Gefäss zu kühlen, versetzt, so vereinigen sich die Körper mit grösster Heftigkeit unter starker Wärmeentwickelung, wobei nach einigen Augenblicken eine etwa 10 cm lange Flamme aus dem Gefäss hervorschlägt und das Gefäss selbst zertrümmert wird. Das bräunlich gefärbte Reaktionsprodukt krystallisiert trotzdem nach einigen Tagen.

b. Pyrazoltricarbonsäureaethylester.

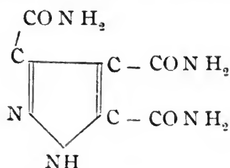


Pyrazoltricarbonsäureaethylester, dessen Darstellung bisher noch nicht beschrieben worden ist, lässt sich am besten nach folgendem Verfahren gewinnen: 8,5 gr Acetylendicarbonsäureaethylester werden unter starker Kühlung tropfenweise mit 5,7 gr Diazoessigaethylester versetzt, und das Reaktionsgemisch zwei bis drei Tage in der Kältemischung stehen gelassen. Alsdann wird die ganze Masse fest, und man erhält so 12-13 gr Ausbeute an Pyrazoltricarbonsäureaethylester. Wenn die angewandten Ester nicht ganz rein sind, so dauert es oft acht Tage und länger, bis die Masse erstarrt, doch erzielt man auch hier gute Resultate, besonders wenn man die allmählig vor sich gehende Krystallisation durch Eintragen

einiger Krystalle des Esters einleitet. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol oder heissem Wasser erhält man den Körper rein vom F. P. 68°. Der bisher noch nicht dargestellte Aethylester zeigt naturgemäss die analogen Eigenschaften des Methylesters. In Alkohol, Benzol, Ligroin ist er leicht, in Aether und heissem Wasser schwer löslich. Aus Methylalkohol erhält man derbe Krystalle, während sich der Körper aus Wasser in Nadeln ausscheidet.

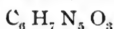
Mit Diazotoluolsulfat lässt sich der Körper in der Kälte zu einem für die Hyrazolderivate charakteristischen, in Säuren löslichen, hellroten Farbstoff vereinigen.

Pyrazoltricarbonsäure-Triamid.



0,3 gr vom reinen Ester wurden im Reagenzrohr mit 2 ccm konzentriertestem, wässrigem Ammoniak versetzt. Nach 24 Stunden etwa war die Substanz in Lösung gegangen und nach weiteren 24 Stunden ein weisser Körper von krystalliner Struktur ausgefallen, der den Stickstoffgehalt eines Triamids der Pyrazoltricarbonsäure zeigte. In Alkohol, Aether sowie in kaltem Wasser ist die Substanz unlöslich, beim Kochen mit Wasser wird sie zum Teil verändert.

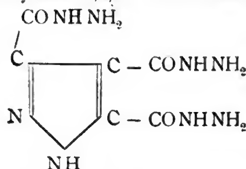
0,0694 gr gaben mit CuO verbrannt 22,2 ccm N. bei 21° und 741 mm, entsprechend 0,0246 gr N.

Berechnet für:	Gefunden:
 $C_6H_7N_5O_3$	
N_5 — 70 — 35,53 %	35,50 %

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Pyrazoltricarbonsäureester.

Aequivalente Mengen von dem Ester wurden unter verschiedenen Bedingungen mit aequivalenten Mengen von Hydrazinhydrat behandelt.

I. Primäres Pyrazol 3,4,5-Tricarbonsäure-Trihydrazid



Um das Trihydrazid in möglichst reiner Form, frei von Hydrazihydrazid und dessen Diammoniumsalz wie vorher auseinandergesetzt wurde, zu erhalten, verfährt man wie folgt: 1 gr Hydrazinhydrat wird unter Abkühlung mit einer kalten Lösung von 1,7 gr Ester in absolutem Alkohol und nach dreistündigem Stehen mit einer neuen Menge absoluten Alkohols versetzt, der abgeschiedene weisse krystallinische Niederschlag abfiltriert, mit kaltem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuumexsiccator über conc. Schwefelsäure getrocknet.

0,0621 gr Rohprodukt gaben mit CuO verbrannt 24,8 ccm N. bei 17° und 742 mm, entsprechend 0,0281 gr N.

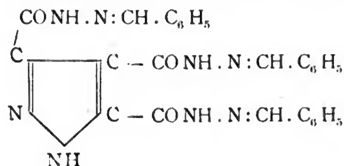
0,1784 gr gaben mit CuO verbrannt 0,1918 gr CO_2 und 0,0795 gr H_2O, entsprechend 0,0523 gr C. und 0,008833 gr H.

Berechnet für: $C_6H_{10}N_8O_3$	Gefunden:
C_6 — 72 — 29,75 %	29,32 %
H_{10} — 10 — 4,13 %	4,95 %
N_8 — 112 — 46,28 %	45,25 %
O_3 — 48 — 19,84 %	20,48 %
M — 242 — 100,0 %	100,0 %

Das so gewonnene Trihydrazid bildet ein mikrokrystallines Pulver, welches in kaltem Wasser ebensowenig wie in den gebräuchlichsten übrigen Mitteln löslich ist. Durch Kochen mit Wasser erleidet es Veränderung, indem es wie angegeben in das Hydrazihydrazid resp. dessen Diammoniumsalz übergeht. Diese Auflösung reagiert alkalisch. Aus diesen Gründen kann es nicht durch Umkrystallisieren völlig gereinigt werden. Die Substanz ist über 300° noch unverändert. Auf dem Platinblech verflüchtigt sie sich erst bei beginnender Rotglut, ohne zu schmelzen, indem zugleich Verkohlung eintritt. Beim Glühen im Rohre giebt sich eine starke Blausäureentwicklung durch den Geruch deutlich zu erkennen. Schon in verdünnten Säuren oder Alkalien ist das Trihydrazid leicht löslich, ebenso verhältnismässig leicht in Sodalösung. Die stark salzsaure kalte Lösung des Trihydrazides scheidet beim Stehen nach kurzer Zeit das erwähnte salzsaure Hydrazihydrazid aus, während Diammoniumchlorid in Lösung bleibt. Wie alle primären Säurehydrazide wird das Trihydrazid beim Kochen mit starken Mineralsäuren vollständig verseift; Salzsäure bewirkt diese Reaction erst im Rohre unter Druck.

Verbindungen des Pyrazoltricarbonsäuretrihydrazides mit Aldehyden.

Tribenzal-Pyrazoltricarbonsäure-Trihydrazid.



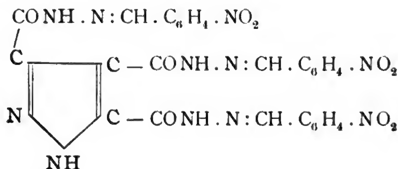
1 gr Pyrazoltricarbonsäuretrihydrazid wurde in kaltem Wasser suspendiert und tropfenweise mit

verdünnter Salzsäure versetzt, bis eben Lösung eingetreten war. Die klare Lösung wurde sofort mit 1,3 gr Benzaldehyd versetzt und kräftig geschüttelt. Der sich ausscheidende weisse Kõrper wurde abfiltriert, mit heissem Alkohol 6-7 mal und dann mit Aether gewaschen und getrocknet. Löst man dagegen das Trihydrazid in heissem Wasser und versetzt dann mit Benzaldehyd, so bildet sich neben der Tribenzalverbindung des Trihydrazides Benzalpyrazoltricarbonsäurehydrazihydrazid und Benzaldazin. Da letztere beiden Körper beim Auskochen des Niederschlages mit absolutem Alkohol fast ganz in Lösung gehen, erhält man die Benzalverbindung des Trihydrazides auch so einigermassen rein. In absolutem Alkohol ist sie nur in Spuren löslich und konnte auch aus anderen Lösungsmitteln nicht umkrystallisiert werden.

0,2212 gr gaben mit CuO verbrannt 42,5 ccm N. bei 20° und 754 mm, entsprechend 0,0482 gr N.

Berechnet für: $C_{27}H_{22}N_8O_3$	Gefunden:
N_8 — 112 — 22,13 %	21,81 %

m-Nitrobenzal-pyrazoltricarbonsäuretrihydrazid.



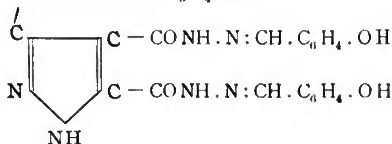
Analog der Benzalverbindung wurde eine eiskalte Lösung des Trihydrazides in stark verdünnter

Salzsäure mit einer alkoholischen Lösung von m-Nitrobenzaldehyd versetzt und energisch durchgeschüttelt. Nach dem Abfiltrieren des schwach gelblich gefärbten flockigen Niederschlages und häufigem Waschen mit Wasser, warmem Alkohol und Aether wurde das Rohprodukt im Exsiccator getrocknet.

0,1556 gr gaben mit CuO verbrannt 32,8 ccm N bei 17° und 733 mm, entsprechend 0,0367 gr N.

Berechnet für $C_{27}H_{19}N_{11}O_9$:	Gefunden:
N_{11} — 154 — 24,02 %	23,59 %

Tri-Ortho-Oxybenzal-Pyrazoltricarbonsäuretrihydrazid.



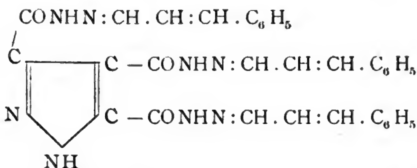
0,4 gr Hydrazid wurden in Wasser suspendiert und wie bei Darstellung der Benzalverbindung durch verdünnte Salzsäure in Lösung gebracht. Auch hier vermeide man jeden Ueberschuss von Säure. Die klare Lösung wurde sofort mit 0,6 gr reinem Salicylaldehyd kräftig durchgeschüttelt, wobei ein breiiger gelber Körper entstand; nach dem Abfiltrieren und gründlichen Auswaschen musste das so erhaltene Rohprodukt wegen seiner Unlöslichkeit in allen Mitteln der Analyse unterworfen werden.

0,1954 gr gaben mit CuO verbrannt 0,4168 gr CO_2 und 0,0800 gr H_2O, entsprechend 0,1137 gr C und 0,0089 gr H.

0,1816 gr gaben mit CuO verbrannt 31,2 ccm N bei 16° und 740 mm, entsprechend 0,0353 gr N.

Berechnet für $C_{27}H_{22}N_8O_6$:	Gefunden:
C_{27} — 324 — 58,48 %	58,17 %
H_{22} — 22 — 3,97 %	4,54 %
N_8 — 112 — 20,22 %	19,45 %
O_6 — 96 — 17,33 %	17,84 %
M — 554 — 100,0 %	100,0 %

Tri-Cinnamal-Pyrazoltricarbonsäurehydrazid.



Die Cinnamal-Verbindung des Trihydrazides kann analog den übrigen Aldehydcondensationsprodukten dargestellt werden. Da sie im Gegensatz zu den übrigen eine in heissem Alkohol ziemlich leicht lösliche Verbindung darstellt, kann sie auch wie folgt durch Umkrystallisieren in reinem Zustand erhalten werden.

0,6 gr Pyrazoltricarbonsäurehydrazid wurden mit Wasser eben aufgekocht, bis Lösung eingetreten war. Kocht man zu lange, so wird die Ausbeute zu Gunsten des sich bildenden Hydrazihydrazides beeinträchtigt. Zu der klaren Lösung wurde 1 gr frisch destillierter Zimmtaldehyd gefügt, das Reaktionsgemisch energisch durchgeschüttelt und 24 Stunden stehen gelassen. Der sich mit citronengelber Farbe ausscheidende Niederschlag bestand aus:

1. Cinnamaldazin,
2. Tricinnamalpyrazoltricarbonsäuretrihydrazid,
3. Cinnamalpyrazoltricarbonsäurehydrazihydrazid.

Der abfiltrierte, mit Wasser gewaschene und getrocknete Niederschlag wurde zunächst etwa 10 mal mit Aether heiss ausgezogen, und nach dem Verdunsten des Aethers Cinnamaldazin am F. P. 162° erkannt. Der im Aether unlösliche Rückstand wurde dann eine Zeit lang mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler erwärmt, die ungelöst bleibende Substanz abfiltriert und mehrere Male mit heissem Alkohol gewaschen. In der Lösung befand sich die Cinnamalverbindung des Trihydrazides, während der ungelöste Rückstand aus der Cinnamalverbindung des Hydrazihydrazides bestand, noch vermischt mit Trihydrazidverbindung, welche durch Kochen mit Alkohol nicht ganz entfernt werden kann. Aus dem alkoholischen Filtrat fällt auf Zusatz von Wasser die Cinnamalverbindung des Trihydrazides aus. Diese aus Alkohol mit Wasser gefällte Verbindung stellt nach dem Trocknen ein gelbes Pulver dar, das unter dem Mikroskop eine mikrokrystalline Structur zeigt. Um sie zu reinigen, wurde die Substanz in absolutem Alkohol gelöst, die heisse Lösung mit Wasser verdünnt, bis eben eine schwache Trübung sichtbar wurde und dann langsam erkalten gelassen.

0,1447 gr gaben mit CuO verbrannt 0,3605 gr CO_2 und 0,068 gr H_2O, entsprechend 0,0983 gr C und 0,00756 gr H.

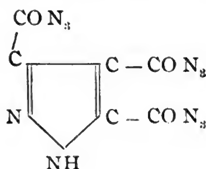
0,0352 gr gaben mit Bleichromat verbrannt 5,8 ccm N bei 16° und 761 mm, entsprechend 0,00677 gr N.

Berechnet für $C_{33}H_{28}O_3N_8$:	Gefunden:
C_{33} — 396 — 67,81 %	67,95 %
H_{28} — 28 — 4,79 %	5,22 %
N_8 — 112 — 19,18 %	19,23 %
O_3 — 48 — 8,22 %	7,60 %
M — 584 — 100,0 %	100,0 %

Die in Alkohol unlösliche Substanz gab bei der Analyse einen Stickstoffgehalt von 22,71 %, die Theorie verlangt für die Cinnamalverbindung des Hydrazihydrazides 25,93 % N. Man darf in Folge dessen wohl annehmen, dass eine Mischung beider in Frage kommenden Produkte vorlag, die sich auf dem angegebenen Wege, wie schon erwähnt, nicht vollkommen trennen liessen.

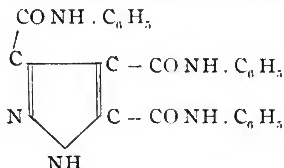
Die Lösung von 1 gr Trihydrazid in ca. 50 ccm Wasser wurde sechs Stunden über freier Flamme am Rückflusskühler gekocht und dann erst mit der berechneten Menge Zimmtaldehyd versetzt. Neben Cinnamaldazin und der in Alkohol unlöslichen Verbindung konnten hier nur noch Spuren der Tricinnamaltrihydrazidverbindung gefunden werden, während bei kurzem Aufkochen der Substanz mit Wasser und Ausschütteln mit Zimmtaldehyd immerhin noch eine verhältnismässig gute Ausbeute an Tricinnamaltrihydrazidverbindung erzielt wurde.

Pyrazoltricarbonsäure-Triazid.



1 gr reines Trihydrazid wurde in Wasser suspendiert und mit 0,5 gr Salzsäure (weniger als der berechneten Menge) versetzt; vom ungelösten wurde abfiltriert. Zu der auf etwa 0° abgekühlten und mit 200 ccm Aether überschichteten Lösung wurde eine vorher abgekühlte conc. wässrige Lösung von 0,85 gr Natriumnitrit tropfenweise hinzugefügt. Sogleich entstand eine flockige Trübung, die zum Teil vom Aether aufgenommen wurde, während etwa der dritte Teil vom Aether nicht gelöst ward. Um zu bewirken, dass sich möglichst nur das in Aether lösliche Produkt, das gesuchte Triazid, bildet, muss man möglichst reines Trihydrazid nehmen. Das gesammte Gemisch wurde einige Male mit Aether durchgeschüttelt, die aetherische Lösung von dem flockigen Produkt getrennt, mit Wasser gewaschen und kurze Zeit, 2-3 Stunden, über Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten des Aethers an trockner Luft oder im Exsiccator blieb ein fester Körper zurück, der krystalline Structur zeigte. Durch Abblasen des feuchten Aethers erhält man das Produkt stets ölig. Eine Probe von der festen oder öligen Substanz verpufft auf dem Spatel bei Annäherung an eine Flamme; brachte man Sodalösung zum etwaigen Neutralisieren in die aetherische Lösung, so wurde das Azid vollkommen verseift. Bei der Darstellung des Triazides wurde etwas Gasentwicklung und Auftreten von Stickstoffwasserstoffsäure beobachtet. Wurde die stickstoffwasserstoffhaltige aetherische Lösung mit Anilin versetzt, so trübte sie sich milchig und schied nach einiger Zeit einen festen, in Wasser äusserst leicht löslichen und sehr heftig explodierenden Körper aus, der neben den Reaktionen auf Stickstoffwasserstoffsäure die auf Anilin gab und vielleicht stickstoffwasserstoffsaures Anilin darstellte.

Pyrazoltricarbonsäure-Trianilid.



Die durch Waschen mit Wasser von Stickstoffwasserstoff befreite aetherische Lösung des Triazides wurde mit etwas überschüssigem frisch destilliertem Anilin versetzt. Nach einiger Zeit entstand ein weisser krystallinischer Niederschlag, der abfiltriert, mit Aether gewaschen und getrocknet wurde. Derselbe ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, löst sich aber in heissem Eisessig. Man krystallisiert den Körper daraus um und erhält ihn so in farblosen Nadeln, die sich strahlenförmig in Büschel zusammenlegen und bei 270° noch nicht schmelzen.

0,1021 gr gaben mit CuO verbrannt 15,4 ccm N bei 22° und 746 mm, entsprechend 0,01712 gr N.

0,0942 gr gaben mit CuO verbrannt 0,2344 gr CO_2 und 0,0402 gr H_2O, entsprechend 0,06393 gr C und 0,004467 gr H.

Berechnet für $C_{24}H_{19}O_3N_5$:	Gefunden:
C_{24} — 288 — 67,77 %	67,87 %
H_{19} — 19 — 4,47 %	4,74 %
N_5 — 70 — 16,47 %	16,77 %
O_3 — 48 — 11,29 %	10,62 %
M — 425 — 100,0 %	100,0 %

Einwirkung von Alkohol auf das Triazid.
(Pyrazoltricarbonsäure-Triurethan)

Die getrocknete aetherische Lösung des Triazides wurde mit dem 8-10fachen Volumen absoluten

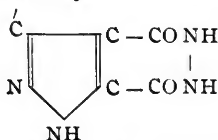
Alkohols versetzt und 6 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Alsbald trat eine Gasentwicklung auf; die entweichenden Gase wurden durch Silbernitratlösung und Barytwasser geleitet. Während die erste Lösung klar blieb, trübte sich das Barytwasser ganz schwach durch Spuren von Kohlendioxyd, die mit dem Stickstoff entwichen. Die alkoholische Lösung wurde auf dem Wasserbade eingeengt und der Rückstand im Exsiccator abgedunstet. Es hinterblieb ein weisser Rückstand, der in Alkohol ziemlich leicht löslich ist. In heissem Wasser löst sich der Körper und fällt beim Erkalten wieder amorph aus, ebenfalls ist er in Säuren und Alkalien löslich. Wurde der Alkohol völlig auf dem Wasserbade verjagt, so hinterblieb ein roter Rückstand, der anfangs ölig im Exsiccator erstarrte und dann eine feste rötliche Masse bildete. Eine Stickstoffbestimmung des letzteren Körpers gab einen viel zu hohen Gehalt an Stickstoff. Auch der Stickstoffgehalt der durch Abdunsten des Alkohols im Exsiccator erhaltenen Substanz wurde zu hoch gefunden. Durch geringe Mengen von Wasser kann natürlich neben dem vermutlich erhaltenen Urethan auch Harnstoffbildung eintreten, wodurch der Stickstoffgehalt erhöht würde. Die Verbindung konnte noch nicht rein erhalten werden.

Versuche, aus dem Urethan ein salzsaures Amin des Pyrazols zu erhalten.

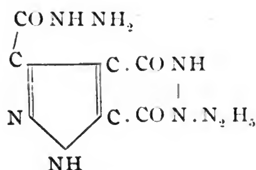
Um aus dem so gewonnenen als Urethan angesprochenen Produkt unter Abspaltung von Kohlendioxyd die Bildung eines Amins zu bewirken, wurden 0,5 gr mit conc. Salzsäure im Bombenrohr anfangs auf 60°-70°, dann auf 100° erhitzt, bis sich beim Oeffnen des Rohres kein Druck mehr zeigte. Die Lösung war nur schwach gefärbt. Ein Teil des

Rückstandes der im Vacuum eingedampften Lösung wurde mit Wasser aufgenommen und mit einer conc. wässrigen Lösung von Natriumpikrat versetzt. Selbst in starker Concentration blieb die Lösung klar. Mit Benzoylchlorid trat in alkalischer Lösung eine Trübung ein, die aber nicht als feste, reine Verbindung erhalten werden konnte. Trägt man die mit Salzsäure behandelte und eiskalt mit Natriumnitrit versetzte Urethanlösung in eine schwach alkalisch gemachte Resorcinlösung ein, so entsteht nur eine vorübergehende Rotfärbung, welche nicht der Bildung eines Azofarbstoffes zugeschrieben werden kann. Ein Teil des Rückstandes wurde mit Alkohol in Lösung gebracht und der Alkohol alsdann auf dem Wasserbade verjagt. Nach dem Aufnehmen des Rückstandes in absolutem Alkohol blieb viel Salmiak zurück. Eine kleine Menge des Urethans wurde mit Wasser und Natronlauge versetzt und der Destillation unterworfen. Die mit den Wasserdämpfen übergegangene Fraction reagierte alkalisch. Als die Lösung mit Salzsäure neutralisiert und auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft wurde, hinterblieb ein Rückstand, der schon mit Natronlauge in der Kälte einen intensiven Ammoniakgeruch zeigte. Mit verdünnter Schwefelsäure trat beim Erwärmen keine Kohlensäureentwicklung auf, selbst nicht beim anhaltenden Kochen am Rückflusskühler. Von weiteren Versuchen wurde bisher abgesehen.

II. Pyrazoltricarbonsäure-Hydrazi-Hydrazid.



4 gr Pyrazoltricarbonsäureester wurden in Alkohol gelöst, mit 2 gr Hydrazinhydrat versetzt und 3 –7 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Bei dieser Operation fällt schon nach einiger Zeit aus der anfangs klaren Lösung ein schwach gelblich gefärbter Körper aus, der sich nach und nach vermehrt. Dieser Niederschlag wurde nach dem Erkalten der Lösung abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen uud getrocknet. Aus den Mutterlaugen scheidet sich im Verlauf von 2 Tagen noch eine beträchtliche Menge des Körpers aus. Hierbei entsteht neben dem Trihydrazid der Hauptmenge nach das Hydrazihydrazid, bezw. dessen Diammoniumsalz, indem die bereits früher erwähnte Anhydridbildung eintritt. Das so gewonnene Produkt enthält nach vielfachen Analysen wechselnde Mengen von Stickstoff, je nach der Dauer und der Intensität der Erwärmung des Gemisches von Ester und Hydrazinhydrat. In heissem Wasser ist es löslich; beim Abkühlen fällt zunächst eine gallertartige Masse aus, die sich dann in lebhaft polarisierende Nadeln umsetzt. Diese anisotrope Substanz wurde als das Diammoniumsalz des Dihydrazides erkannt und charakterisiert. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus heissem Wasser konnte sie allerdings nur annähernd rein erhalten werden. Die Substanz ergab in den Analysen allerdings zu wenig Stickstoff und zu wenig Kohlenstoff für die erwartete Diammoniumverbindung von der Formel



Da sie nach dem Trocknen bei 100° einen höheren Stickstoffgehalt zeigte, ist das Salz vielleicht als wasserhaltig zu betrachten.

I. 0,1645 gr des im Vacuumexsiccator getrockneten Salzes gaben mit CuO verbrannt 64 ccm N bei 27° und 743 mm, entsprechend 0,069 gr N.

II. 0,1308 gr ebenso getrocknet gaben 48,5 ccm N bei 20,5° und 759,5 mm, entsprechend 0,05532 gr N.

III. 0,0618 gr ebenso getrocknet gaben 22,7 ccm N bei 14° und 752 mm, entsprechend 0,02642 gr N.

IV. 0,0544 gr bei 100° anhaltend getrocknet gaben 21 ccm N bei 19° und 758 mm, entsprechend 0,02408 gr N.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_6 H_{10} O_3 N_8$:	I	II	III
N_8 — 112 — 46,28 %	41,95	42,29	42,75 %
$C_6 H_{10} O_3 N_8 . H_2 O$		VI	
N_8 — 112 — 43,08 %		44,27 %	

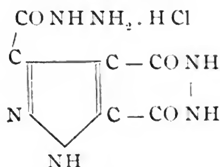
Dass ein solches Diammoniumsalz vorliegt, erhellt daraus, dass beim Versetzen seiner heissen wässrigen Lösung mit Benzaldehyd neben der entsprechenden Benzalverbindung des Hydrazihydrazides Benzaldazin vom F. P. 93° entsteht, das mit Aether oder Chloroform ausgezogen wurde. Der Versuch wurde mit Zimmtaldehyd wiederholt, wobei Cinnamaldazin vom F. P. 162° gebildet wurde. Fügt man zu der heissen wässrigen Lösung des Diammoniumsalzes vorsichtig verdünnte Säuren, Salzsäure, Schwefel-

säure oder Salpetersäure, so fällt das Hydrazihydrazid aus. Auf weiteren Zusatz von Säure löst sich der Körper wieder auf. Daraus folgt, dass das Hydrazihydrazid sich teils wie eine Säure, teils wie eine Base verhält. Auf das spezielle Verhalten des Körpers gegen Salzsäure wird später beim salzsauren Hydrazihydrazid näher eingegangen werden.

0,1518 gr gaben mit CuO verbrannt 53,2 ccm N bei 14° und 737 mm, entsprechend 0,06067 gr N.

Berechnet für $C_6H_6O_3N_6$:	Gefunden:
N_6 — 84 — 40,0 %	39,97 %

Salzsaures Pyrazoltricarbonsäure-Hydrazi-Hydrazid.



Da man durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Pyrazoltricarbonsäureester das Hydrazihydrazid selbst, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, nur schwierig rein gewinnen kann, wurde als Ausgangsmaterial für seine Derivate das leicht rein darstellbare salzsaure Salz desselben zunächst aus dem Rohprodukt abgeschieden. 2 gr Einwirkungsprodukt von Hydrazinhydrat auf Pyrazoltricarbonsäureester wurden in wenig kalter verdünnter Salzsäure gelöst und hierauf mit conc. Salzsäure versetzt, bis eine Trübung sichtbar wurde. Alsbald scheidet sich eine weisse, flockige Masse aus, die im Vacuumexsiccator getrocknet ein weisses, krystallines Pulver darstellt.

Die Mutterlauge wurde mit neuen Mengen conc. Säure versetzt; nach und nach fiel noch mehr von derselben Substanz aus. Ausbeute: 1,2 gr.

Derselbe Körper wurde erhalten, als in die wässrige Lösung des rohen Hydrazides Salzsäuregas eingeleitet wurde. Man saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit verdünnter Salzsäure aus und trocknet ihn im Exsiccator 3 Tage über Kali oder im Luftbade bei 100°. Dieses salzsaure Salz fällt meist aus conc. salzsaurer Lösung in Drusen aus, die lebhaft polarisieren. In heissem Wasser ist es löslich und fällt beim Erkalten wieder krystallinisch aus; auch in verdünntem, heissem Alkohol löst sich die Substanz, während sie in absolutem Alkohol und Aether unlöslich ist. Beim Glühen im Rohre giebt sie den gleichen intensiven Blausäuregeruch wie die Hydrazide selbst, schmilzt nicht und ist äussert schwer verbrennlich. Beim Verbrennen mit Kupferoxyd wurden keine stimmenden Zahlen für den Stickstoffgehalt gefunden, nur beim Verbrennen mit Bleichromat. Die Verbrennung mit CuO lieferte immer 2—3 % N zu wenig.

I. 0,0862 gr bei 100° getrockneter Substanz gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0,0916 gr CO_2 und 0,0326 gr H_2O, entsprechend 0,02498 gr C und 0,003622 gr H.

0,1117 gr derselben Substanz gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 33,6 ccm N bei 20° und 743,5 mm, entsprechend 0,03759 gr N.

0,1338 gr gaben nach Carius 0,0786 gr AgCl, entsprechend 0,01944 gr Cl.

II. 0,0534 gr gaben in verdünnter Salpetersäure mit $AgNO_3$ gefällt 0,0306 gr AgCl, entsprechend 0,00757 gr Cl.

Berechnet für $C_6H_7O_3N_6Cl$:		Gefunden: I	II
C_6 — 72	— 29,21 %	28,98 %	—
H_7 — 7	— 2,84 %	4,20 %	—
N_6 — 84	— 34,08 %	33,65 %	—
O_3 — 48	— 19,47 %	18,64 %	—
Cl — 35, 5	— 14,40 %	14,53 %	14,18 %
M 246, 5	— 100,0 %	100,0 %	

I. 1 gr salzsaures Pyrazoltricarbonsäurehydrazihydrazid wurde in warmem Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure etwa 12 Stunden am Rückflusskühler erwärmt. Da noch nicht alles verseift war, wurde mit der doppelten Menge Schwefelsäure weitere 12 Stunden erhitzt. Das abgeschiedene Hydrazinsulfat wurde durch Verdünnen mit Wasser wieder in Lösung gebracht, mit Benzaldehyd ausgeschüttelt und das erhaltene Benzaldazin gewogen.

Berechnet für die Abspaltung von 1 Mol. Hydrazin:	Gefunden:
0,8 gr.	0,8 gr Benzaldazin.

II. 1) Versuch. 1 gr salzsaures Pyrazoltricarbonsäurehydrazihydrazid wurde mit conc. Salzsäure im Bombenrohr eingeschlossen und etwa 6 Stunden auf 140°—150° erhitzt. Der Röhreninhalt bestand aus einer festen krystallisierten Masse, welche aus Diammoniumbichlorid und Pyrazoltricarbonsaurem Diammonium und der überstehenden, klaren, salzsauren Lösung bestand. Letztere wurde abgegossen und der Gesamtrückstand mit wenig heissem Wasser in Lösung gebracht. Aus dieser schieden sich alsbald weisse Nadeln ab, die sich beim Erkalten der Flüssigkeit zu einem Krystallbrei vermehrten, der abgesaugt wurde. Die in trockenem Zustande seidenglänzenden Nadeln stellten ein zweifach saures

Hydrazinsalz der Pyrazoltricarbonsäure dar, dessen Eigenschaften später beschrieben werden. Dem Filtrat vom Pyrazoltricarbonsauren Diammoniumsalz wurde alles Hydrazin mittelst Benzaldehyd als Benzaldazin entzogen und gewogen (Erhalten 1,1 gr Benzaldazin.) Um auch das Hydrazin des Pyrazoltricarbonsauren Hydrazinsalzes als Benzaldazin zu gewinnen, wurde die warme, wässrige Lösung dieses Körpers ebenfalls mit Benzaldehyd geschüttelt und gewogen (Erhalten 0,43 gr) und somit alles überhaupt aus der Muttersubstanz abgespaltene Hydrazin gewonnen.

Berechnet für	Gefunden:
die Abspaltung von 2 Mol. Hydrazin aus 1 gr Pyrazoltricarbonsäurehydrazihydrazidchlorhydrat : 1,7 gr	1,53 gr Benzaldazin (1,1 + 0,43 gr).

Die von dem festen Röhreninhalt abgesaugte conc. salzsaure Flüssigkeit gab beim Verdünnen einer Probe mit Wasser nur Spuren von Benzaldazin infolge der ungemeinen Schwerlöslichkeit des Diammoniumbichlorides in conc. Salzsäure. Diese salzsaure Lösung hinterliess beim Eindampfen 0,2 gr eines festen, weissen Körpers, der aus etwas unreiner Pyrazoltricarbonsäure bestand. (Siehe weiter unten).

2) Versuch. 1 gr salzsaures Pyrazoltricarbonsäurehydrazihydrazid gab ebenso behandelt 1,45 gr Benzaldazin.

3) Versuch. 1 gr salzsaures Pyrazoltricarbonsäurehydrazihydrazid gab beim Zersetzen mit Salzsäure im Rohr

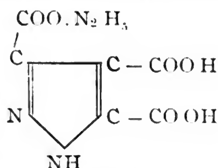
Benzaldazin:	1,3 gr
Pyrazoltricarbonsaures Hydrazin:	0,5 gr
Rückstand (Pyrazoltricarbonsäure):	0,3 gr

4) Versuch. Aus 1,5 gr salzsaurem Pyrazoltri-

carbonsäurehydrazihydrazid wurden ebenso behandelt erhalten:

Benzaldazin: 1,5 gr
Pyrazoltricarbonsaures Diammonium: 0,52 gr.

Pyrazoltricarbonsaures Hydrazin.



Die weissen, seidenglänzenden Nadeln dieses Körpers, welche, wie oben beschrieben, bei der Einwirkung von Salzsäure auf Pyrazoltricarbonsäurehydrazihydrazid erhalten wurden, sind bei 325° noch unverändert. Auf dem Platinblech schmelzen sie erst bei stärkerem Erhitzen unter starker Gasentwicklung. Das Salz besitzt stark saure Eigenschaften und löst sich leicht in Soda. Silbernitrat fällt aus der wässrigen Lösung einen gelatinösen Niederschlag, der in Ammoniak löslich ist. Diese ammoniakalische Lösung wird in der Hitze sowohl wie auch in der Kälte stark reduziert. Beim Versetzen mit Benzaldehyd erhält man beim Schütteln gelbes Benzaldazin vom F. P. 93°. In heissem Wasser ist die Substanz leicht löslich, in kaltem schwer.

0,0928 gr gaben mit CuO verbrannt 0,1065 gr CO_2 und 0,030 gr H_2O, entsprechend 0,02905 gr C und 0,00333 gr H.

0,1175 gr gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 25,4 ccm N bei 24° und 749 mm, entsprechend 0,02807 gr N.

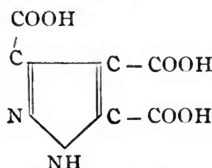
Berechnet für $C_6H_8O_6N_4$:	Gefunden:
C_6 — 72 — 31,03 %	31,30 %
H_8 — 8 — 3,45 %	3,59 %
N_4 — 56 — 24,14 %	23,89 %
O_6 — 96 — 41,38 %	41,22 %
M — 232 — 100,0 %	100,0 %

0,5 gr wurden in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Benzaldehyd geschüttelt.

Berechnet:	Gefunden:
0,45 gr	0,43 gr Benzaldazin.

Das wässrige Filtrat von Benzaldazin hinterliess nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade 0,32 gr Pyrazoltricarbonsäure, berechnet 0,43 gr.

Pyrazoltricarbonsäure.



Diese so erhaltene Säure zeigt die Eigenschaften, welche Buchner seiner Pyrazol-3,4,5tricarbonsäure zuschreibt. Unter Gasentwicklung schmilzt sie bei 230°, sie bildet mit Natronlauge und Schwefelsäure in wässriger Lösung seidenglänzende Nadeln eines sauren Natriumsalzes und zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse, die Buchner angiebt.[1] Die Säure wurde bei 120° getrocknet, um das Krystallwasser auszutreiben.

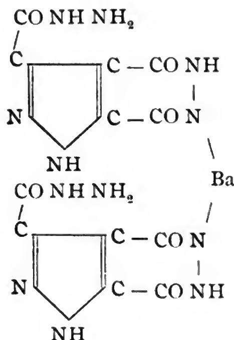
---

[1]) B. 22, 842.
A. 273, 253.

0,2519 gr wasserfreie Säure gaben mit CuO verbrannt 31,1 ccm N bei 23° und 749 mm, entsprechend 0,03453 gr N.

Berechnet für $C_6 H_4 O_6 N_2$:	Gefunden:
N_2 — 28 — 14,0 %	13,71 %

Baryumsalz des Pyrazoltricarbonsäurehydrazihydrazides.



Eine heisse, wässrige Lösung des salzsauren Pyrazoltricarbonsäurehydrazihydrazides wurde mit überschüssigem Barytwasser versetzt; es entstand alsbald ein flockiger Niederschlag in der alkalischen Lösung, der abfiltriert, gewaschen und im Exsiccator getrocknet ein weisses Pulver darstellt. In Wasser ist das Salz unlöslich, in Salpetersäure löslich.

0,1824 gr gaben 0,0749 gr $BaSO_4$, entsprechend 0,04404 gr Ba.

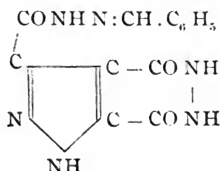
Berechnet für: $C_{12} H_{10} O_6 N_{12}$ Ba:	Gefunden:
Ba — 137 — 24,68 %	24,14 %

Mit Eisenchlorid entsteht in der Lösung des salzsauren Hydrazihydrazides in Wasser eine rotbraune Fällung, die durch verdünnte Salpetersäure verschwindet. Quecksilberchlorid giebt einen weissen, flockigen Niederschlag, während Baryumchlorid nichts ausfällt. Aus wässriger Lösung wird durch Kalilauge nichts niedergeschlagen; behandelt man das salzsaure Salz mit concentrierter Kalilauge, so wird das Pyrazoltricarbonsäurehydrazihydrazid isoliert und der abfiltrierte, mit wenig Wasser gewaschene Körper giebt keine Chlorreaktion mehr.

Verhalten des Pyrazoltricarbonsäure-Hydrazihydrazides gegen Aldehyde.

Man verwendet zu diesem Zwecke das reine salzsaure Salz des Hydrazihydrazides in wässriger Lösung, welche man mit der berechneten Menge des betreffenden Aldehydes durchschüttelt.

Benzal-Pyrazoltricarbonsäurehydrazihydrazid.



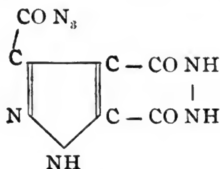
0,6 gr salzsaures Pyrazoltricarbonsäurehydrazihydrazid wurden mit 0,25 gr Benzaldehyd in wässriger Lösung durchgeschüttelt. Der weisse, flockige Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser, etwas Alkohol und Aether gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

0,1646 gr gaben mit CuO verbrannt 0,3156 gr CO_2 und 0,0556 gr H_2O, entsprechend 0,08607 gr C und 0,006178 gr H.

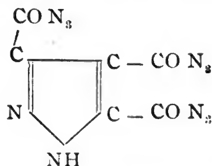
0,1133 gr gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 26,8 ccm N bei 16° und 758 mm, entsprechend 0,03116 gr N.

Berechnet für $C_{13}H_{10}O_3N_6$:	Gefunden:
C_{13} — 156 — 52,35 %	52,29 %
H_{10} — 10 — 3,35 %	3,75 %
N_6 — 84 — 28,19 %	27,50 %
O_3 — 48 — 16,11 %	16,46 %
M — 298 — 100,0 %	100,0 %

Pyrazoltricarbonsäure-Hydrazi-Azid.



Versetzt man das Produkt, welches durch Erhitzen von Pyrazoltricarbonsäureester mit Hydrazinhydrat entsteht, mit der berechneten Menge Salzsäure und Natriumnitrit, so entsteht, wie oben erwähnt, nebem dem in Aether löslichen Triazide



eine in Aether unlösliche, schwach gelblich gefärbte Emulsion eines nach kurzer Zeit festen, abfiltrier-

baren Körpers, welcher mit Aether ausgewaschen und getrocknet wurde. Derselbe Körper mit gleichen Eigenschaften wurde erhalten, wenn das salzsaure Hydrazihydrazid mit Natriumnitrit behandelt wurde. Das Salz wurde in Wasser suspendiert und in der Kälte tropfenweise Natriumnitritlösung zugefügt. Einen Augenblick trat klare Lösung ein, aus der sich alsbald der beschriebene Körper ausschied. Die Substanz kann durch Umkrystallisieren nicht gereinigt werden, weil sie in den Mitteln entweder unlöslich ist oder sich bei der Lösung zersetzt. Bei der Analyse wurde zwar zu wenig Stickstoff gefunden; trotzdem ergiebt dieselbe zwingend, dass hier das Azid vorliegt.

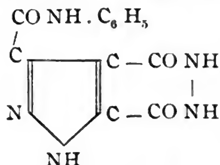
0,2378 gr gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 86,8 ccm N bei 14° und 757 mm, entsprechend 0,1017 gr N.

Berechnet für $C_6 H_8 O_3 N_7$:	Gefunden:
N_7 — 98 — 44,34 %	42,77 %

Bringt man eine geringe Menge des Körpers auf einem Platinblech in die Flamme, so verpufft er, hinterläst einen weissen Beschlag und schwer verbrennliche Kohle, die sich erst bei anhaltendem Glühen vollständig verflüchtigt. Mit Wasser befeuchtet, in dem sie in der Kälte unlöslich ist, zeigt die Substanz neutrale Reaktion.

Pyrazoltricarbonsäurehydraziazid bildet ein etwas gelblich gefärbtes Pulver, welches sich leicht in Alkali löst, dadurch aber sofort verseift wird; daneben entsteht ein Salz der Hydrazicarbonsäure. Im trocknen Zustande ist das Azid an der Luft haltbar. Es ist das einzige bisher erhaltene Säureazid, welches äusserlich dem Hippursäureazid ähnlich ist.

Pyrazoltricarbonsäurehydrazianilid.



0,5 gr vom festen Azid wurden mit frisch destilliertem Anilin etwa 5 Stunden im Kolben mit aufgesetztem Kühlrohr erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die klare Lösung abgegossen und mit Aether verdünnt, bis keine Fällung mehr erfolgte. Der so erhaltene Körper ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und konnte nicht gereinigt werden.

0,0834 gr Rohprodukt gaben mit CuO verbrannt 19,8 ccm N bei 22° und 746 mm, entsprechend 0,0220 gr N.

Berechnet für	Gefunden:
 $C_{12} H_9 O_3 N_5$:	
N_5 — 70 — 25,83 %	26,38 %

Einwirkung von Wasser auf das Pyrazoltricarbonsäurehydraziazid.

Kocht man das Hydraziazid mit Wasser, so geht die Substanz unter Kohlensäureabspaltung in Lösung; daneben entsteht Stickstoffwasserstoff. 1 gr des Azides wurde mit 250 ccm Wasser 7 Stunden am Rückflusskühler erhitzt und die entweichenden Gase durch Silbernitratlösung und Barytwasser geleitet. Die Lösung wurde heiss filtriert und erkalten gelassen; ein weisser, aus Wasser umkrystallisierbarer Körper fiel nach kurzer Zeit aus. Eine Stickstoffbestimmung zeigte, dass das Produkt nicht reiner Harnstoff, sondern wahrscheinlich mit der durch Ver-

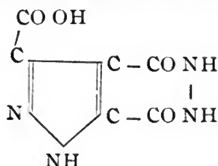
seifung des Azides entstandenen Pyrazolhydrazicarbonsäure verunreinigt war.

0,0902 gr gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 28,4 ccm N bei 15° und 759 mm, entsprechend 0,03322 gr N.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{11}H_8O_5N_{10}$:	
N_{10} — 38,89 %	36,83 %

Das Produkt ist in Alkalien löslich, mit Säuren wieder fällbar, aber im Ueberschuss der Säuren löslich.

Pyrazol-Hydrazimonocarbonsäure.



0,5 gr des Hydraziazides wurden in verdünnter Natronlauge gelöst und in diese klare Lösung so lange verdünnte Schwefelsäure gegeben, bis eben saure Reaction eingetreten war. Der flockig ausfallende Niederschlag wurde abgepresst, aus heissem Wasser umkrystallisiert und getrocknet.

0,1027 gr gaben mit CuO verbrannt 26,2 ccm N bei 22° und 754 mm, entsprechend 0,02945 gr N.

Berechnet für	Gefunden:
$C_6H_4O_4N_4$:	
N_4 — 56 — 28,57 %	28,67 %

0,35 gr wurden mit conc. Salzsäure im eingeschlossenen Rohre 5 Stunden auf 140°–150° erhitzt. In dem Röhreninhalt befanden sich nach dem Erkalten Krystalle von Hydrazinbichlorid. Die verdünnte salzsaure Lösung wurde mit Benzaldehyd ausgeschüttelt.

Berechnet für ein Mol. abgespaltenes Hydrazin:	Gefunden:
0,37 gr	0.38 gr Benzaldazin.

Pyrazolhydrazimonocarbonsäure ist in Alkalien leicht, schwerer in Säuren löslich; aus heissem Wasser fällt sie beim Abkühlen als amorphes Pulver von stark sauren Eigenschaften aus. Sie löst sich in wässrigem Ammoniak in der Kälte auf. Die Lösung wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand wieder mit Wasser aufgenommen. Der Körper, vermutlich ein Ammoniumsalz der Säure, löste sich erst beim Erwärmen und fiel beim Erkalten wieder aus. Bleiacetat fällte aus der Lösung einen weissen flockigen Niederschlag, Quecksilberchlorid ebenfalls.

Zum Nachweise der bei der Verseifung des Azides mit Natron gebildeten Stickstoffwasserstoffsäure wurde das Filtrat von der Pyrazolhydrazicarbonsäure mit mehr Schwefelsäure versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat wurde mit Silbernitratlösung Stickstoffsilber niedergeschlagen.

Umlagerung des Azides mit Alkohol.

Aus 2 gr salzsaurem Salz wurden durch Behandeln mit überschüssiger Natriumnitritlösung in der Kältemischung 1,2 gr Azid gewonnen. 1,2 gr frisch bereitetes Azid wurden mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler erwärmt, bis alle Substanz in Lösung gegangen war und der Alkohol alsdann bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet; es hinterblieb ein weisser Rückstand. Ausbeute 1 gr.

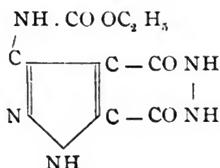
0,35 gr Azid wurden mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler bis zur Lösung erwärmt, die

entweichenden Gase durch Silbernitratlösung und Barytwasser geleitet und im Eudiometer nach der Methode zur Bestimmung des Stickstoffs im Diazoessigester aufgefangen. Die Waschflüssigkeiten blieben klar.

Erhalten 35,4 ccm N bei 25° und 755 mm, entsprechend 0,0392 gr N.

Berechnet für:	Gefunden:
N_2 — 0,0443 gr — 12,67 %	0,0392 gr — 11,20 %

Nach dem Abdunsten des Alkohols hinterblieb 0,3 gr Rückstand, welcher sich bei 220° etwa, ohne zu schmelzen, bräunte, und bei höherer Temperatur verkohlte. Die Substanz schmilzt bei hoher Temperatur unter starker Verkohlung. In Alkohol ist sie verhältnissmässig leicht löslich, schwer löslich in Wasser. Alkalien lösen die Verbindung leicht auf, verdünnte Säuren schwerer, starke Säuren leicht. Die Verbindung, welche sehr wahrscheinlich ein Urethan von der Zusammensetzung



repräsentirt, bildet kleine, anisotrope Kryställchen.

1) Versuch: 1 gr wurde mit conc. Salzsäure im eingeschlossenen Rohre 3 Stunden auf 150° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser verdünnt und mit Benzaldehyd ausgeschüttelt.

Berechnet für	Gefunden:
1 Mol. abgespaltenes Hydrazin:	
0,87 gr	0,7 gr Benzaldazin.

2) Versuch: 0,3 gr wurden mit conc. Salzsäure im eingeschlossenen Rohre 3 Stunden auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich starker Druck. Das abgespaltene Hydrazinsalz wurde mit Benzaldehyd aus der wässrigen Lösung wie oben entfernt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser und verdünnter Natronlauge aufgenommen, das freie Ammoniak mit Wasserdämpfen übergetrieben, in verdünnter Salzsäure aufgefangen und mit Platinchlorid gefällt.

Berechnet für 1 Mol. abgespaltenes Ammoniak:	Gefunden:
0,28 gr.	0,19 gr Platinsalmiak.

0,1250 gr Platinsalz gaben nach dem Glühen 0,0547 gr Pt.

Berechnet für $PtCl_4(NH_4Cl)_2$:	Gefunden:
Pt. — 195 — 43,92 %	43,76 %

Einwirkung von Salzsäure auf das Hydrazid der Pyrazolintricarbonsäure.

3,8 gr aus Fumarsäureester und Diazoessigester dargestellter Pyrazolintricarbonsäureaethylester[1]) wurden in alkoholischer Lösung mit 2 gr Hydrazinhydrat versetzt und kurze Zeit erwärmt. Die Lösung trübte sich alsbald und schied einen unlöslichen Körper ab[1]). Die wässrige Lösung dieses Körpers wurde in der Kälte mit Salzsäuregas gesättigt, um zu versuchen, ob sich auch hier ein der Pyrazolreihe

[1]) Vergl. E. Bourcart: Ueber die Ueberführung des Pyrazolin-3,4,5-Tricarbonsäure-Triaethylesters in Pyrazolin-3,4,5,-Triamin. Inaug.-Dissert. Heidelberg 1900 Druck von J. Hörning

analoges, schwerlösliches salzsaures Hydrazihydrazid bilden würde. Die Lösung blieb klar und schied nur nach längerem Stehen Krystalle von Hydrazinbichlorid ab.

Wurde derselbe Versuch statt in wässriger in alkoholischer Lösung durchgeführt, die mit etwas Wasser versetzt war, so entstand ein weisser Niederschlag, der sich bald rot färbte, stark hygroskopisch, zerfliesslich und äusserst unbeständig war. Der abgepresste und im Vacuum getrocknete Körper wurde im Wasser gelöst und in der Kälte mit Natriumnitritlösung versetzt. Hierbei schied sich ein in Wasser schwer lösliches Azid ab. Die Eigenschaften entsprachen den von Bourcart an einem Körper beobachteten, welchen er als Nebenprodukt bei der Diazotierung des Pyrazolintricarbonsäurehydrazides erhielt.



Lebenslauf.

Ich, Ludwig Hans Heynemann, wurde geboren am 9. Oktober 1876 als Sohn des verstorbenen Kaufmanns R. L. Heynemann zu Hannover, bin israelitischer Konfession und preussischer Staatsangehöriger. Ich besuchte in meiner Vaterstadt das Lyceum II, welches ich im Jahre 1895 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um mich nunmehr dem Studium der Naturwissenschaften zu widmen. Mein erstes Studienjahr verbrachte ich an der Hochschule zu Hannover und bezog Ostern 1896 die Universität München; zu Beginn des Wintersemesters in gleichem Jahre wurde ich an der Ruperto-Carola zu Heidelberg immatrikuliert, wo ich im Januar 1899 auf Veranlassung des Herrn Geheimerat Dr. Curtius die Arbeit: „Ueber das Hydrazid und das Azid der Pyrazol, 3, 4, 5 Tricarbonsäure", begann. Ich hörte und besuchte die Vorlesungen und Practica folgender Herren:

In Hannover: Kraut, Seubert, Ost, Kiepert, Kohlrausch, Eschweiler.

In München: von Baeyer.

In Heidelberg: Curtius, Victor Meyer †, Gattermann, Knoevenagel, Jannasch, Goldschmidt, Quincke, Precht, Rosenbusch, Salomon.

